

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AJ

(11)Publication number : 11-260416

(43)Date of publication of application : 24.09.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
H01M 4/62

(21)Application number : 10-059288

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 11.03.1998

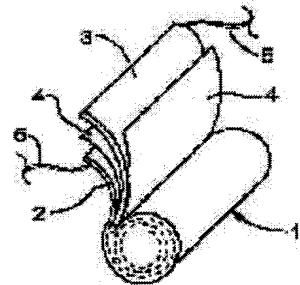
(72)Inventor : NEMOTO HIROSHI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery suppressing degradation in charge/discharge cycle characteristics caused by decomposition of an electrolyte and improved in self discharge characteristics by reducing the moisture contained in an organic electrolyte to a very low level.

SOLUTION: A lithium secondary battery uses an organic electrolyte, and is formed by housing an inner electrode body formed by winding or stacking a positive electrode plate 1 and a negative electrode plate 3 through a separator 4 made from a porous polymer so as not to come in contact each other in a battery case. Zeolite having water absorption properties is built in the battery case so as to come in contact with the organic electrolyte.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.09.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

AJ

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-260416

(43) 公開日 平成11年(1999)9月24日

(51) Int.Cl.⁶
H 01 M 10/40

識別記号

F I
H 01 M 10/40Z
A
Z

4/62

4/62

審査請求 未請求 請求項の数 3 ○ L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-59288

(22) 出願日 平成10年(1998)3月11日

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 根本 宏

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

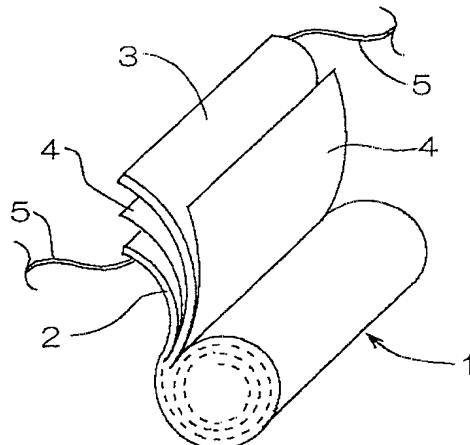
(74) 代理人 弁理士 渡邊 一平

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 有機電解液に混入する水分を極めて低いレベルに抑えることにより、電解質の分解による電池の充放電サイクル特性の劣化を抑制し、自己放電特性を改善したりチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 有機電解液を用い、正極板2と負極板3とが、多孔性ポリマーからなるセパレータ4を介して直接には接触しないように捲回もしくは積層してなる内部電極体1を、電池ケースに収容したりチウム二次電池である。吸水性を有するゼオライトを、電池ケース内に有機電解液と接触するように組み込んだ。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極板と負極板とを、多孔性ポリマーからなるセバレータフィルムを介して当該正極板と当該負極板とが直接に接触しないように捲回もしくは積層した内部電極体を電池ケースに収容し、有機電解液を用いたリチウム二次電池であって、

吸水性を有するゼオライトが、当該電池ケース内に当該有機電解液と接触するように組み込まれたことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 当該ゼオライトを、

(1) 電解液透過性の袋に入れて当該電池ケース内部に配置する手段、

(2) 当該正極板および／または当該負極板を構成する電極活物質に混合する手段、

(3) 当該セバレータフィルム表面に分散させる手段、

(4) 微細粉末化して当該電解液中に懸濁分散する手段、

の少なくともいずれかの手段を用いて、当該ゼオライトが当該電池ケースに組み込まれたことを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 当該ゼオライトが、LTA型、FAU型、CHA型、MOR型の少なくともいずれかの構造を有するアルミノシリケート系ゼオライトであって、当該ゼオライト骨格におけるAl/Si比が10以下であることを特徴とする請求項1または2記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機電解液に混入する水分を極めて低レベルに抑えることにより、電解質の分解による電池の充放電サイクル特性の劣化を抑制し、また、自己放電特性を改善したリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、リチウム二次電池は、携帯型通信機器やノート型パソコン用コンピュータ等の小型電子機器の電源を担う、エネルギー密度の大きな二次電池として実用化が図られている。さらに、国際的な地球環境の保護を背景とした、省資源化や省エネルギー化に対する関心の高まりもあって、リチウム二次電池は、自動車業界において積極的な市場導入が検討されている電気自動車やハイブリッド電気自動車用のモータ駆動用バッテリー等として期待されており、このような用途に適する大容量リチウム二次電池の早期実用化が急がれている。

【0003】 リチウム二次電池は、リチウム遷移金属複合酸化物等を正極活物質として用い、一方、負極活物質にはハードカーボンや黒鉛といった炭素質材料を用いて、充電時には正極活物質中のリチウムイオンが、非水系の有機溶媒にリチウム電解質を溶解した電解液を介して負極活物質へ移動して捕捉され、放電時には逆の電池

反応が起こるものである。

【0004】 ここで、有機電解液としては、エチレンカーボネート(EC)やジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)といった炭酸エステル系のものが主に用いられ、一方、電解質としては、リチウム錯体フッ素化合物、具体的には、LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆等が用いられる。これらの電解質は、前記有機溶媒に良好に溶解し、比較的高いイオン伝導率を示すことが知られている。

【0005】 しかしながら、上記電解質は吸湿性が非常に強く、中にはLiPF₆のように吸湿により分解してしまうものもある。また、分解には至らなくとも、その吸湿したものからの脱水が容易でないものが多いために、これらの電解質は、乾燥窒素雰囲気中等で注意深く取り扱われている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、電解質が厳重に管理されていても、電解液中に水分が存在する場合には、この水分により電解質の分解が起こることとなる。たとえば、電解質としてLiPF₆を用いた場合には、この分解によりHF(フッ酸)が遊離し、HFは正極活物質に作用して、正極活物質中の遷移金属を溶出させる。こうして、正極活物質の化学変化によって電池容量が減少し、充放電のサイクル特性が劣化するといった問題が生ずる。

【0007】 このような電解液中に含まれる水分の管理については、電解液を製造するメーカー等の品質管理のみならず、電池を組み立てる現場での厳しい管理を必要とするが、その他の電池部品、たとえば、電池ケースや電極板、電極活物質等は、電池組立前は、通常、大気雰囲気下で取り扱われる所以、これらの各部材へ吸着した水分が電解液へ混入する可能性もある。

【0008】 なお、本発明者らは、電池内への水分の混入が、自己放電特性にも悪影響を与えるとの実験結果を得ている。すなわち、図4は、ECとDECの混合溶媒にLiPF₆を溶解した電解液を用いた実験用コインセルを種々の条件で作製し、満充電後に放置した場合の開回路電圧の変化から捉えた自己放電特性を示すものであるが、乾燥窒素で置換・充填されたグローブボックス内で作製、充電された電池Dが最も自己放電が小さく、同様のグローブボックス内で作製した後、シリカゲルを入れたタイトボックス中で充電された電池Aは電池Dよりもわずかに自己放電の進みが速くなっている。

【0009】 これに対し、大気中で組み立てられ、シリカゲルを入れたタイトボックス中で充電された電池Bは、電池Dもしくは電池Aの約半分の時間で急激な電圧降下を示し、さらに、意図的に水滴を加えた電解液を使用して、前記グローブボックス内で作製され、前記タイトボックス中で充電された電池Cは、充電終了直後に急激な電圧降下を示した。このことから、電池内での水分

が自己放電特性に大きな影響を与えていと考えられる。

【0010】したがって、上述した電池を構成する材料や各部材からの水分の混入のみならず、電池を作製するときの環境下において、電池内部に水分が混入することがあり得る。通常は、このような事態を回避するため、乾燥室素雰囲気下等で電池の組立が行われるが、大容量で大型のリチウム二次電池をこのような雰囲気下で作製するためには、製造設備に多大なコストがかかることとなる。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述した従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、大規模な製造設備の必要なくして、容易に電池内部に混入する水分を除去し、良好な充放電サイクル特性と自己放電特性を有するリチウム二次電池を提供することにある。すなわち、本発明によれば、正極板と負極板とを、多孔性ポリマーからなるセバレータフィルムを介して当該正極板と当該負極板とが直接に接触しないように捲回もしくは積層した内部電極体を電池ケースに収容し、有機電解液を用いたリチウム二次電池であって、吸水性を有するゼオライトが、当該電池ケース内に当該有機電解液と接触するように組み込まれたことを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。

【0012】本発明のリチウム二次電池においては、このゼオライトを電池ケースに組み込む手段として、

(1) 電解液透過性の袋に入れて電池ケース内部に配置する手段、(2) 正極板および/または負極板を構成するそれぞれの電極活物質に混合する手段、(3) セバレータフィルム表面に分散させる手段、(4) 微細粉末化して電解液中に懸濁分散する手段、の少なくともいずれかの手段を用いることが好ましい。したがって、これらの手段を複数併用することも、また、好ましい。

【0013】ここで、ゼオライトとしては、LT A型、FAU型、CHA型、MOR型の少なくともいずれかの構造を有するアルミニシリケート系ゼオライトであって、ゼオライト骨格におけるA1/Si比が1.0以下であるものが好適に用いられる。このようなゼオライトは、電池反応に寄与することなく、しかも低水分圧下においても良好な吸水性を示す。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明のリチウム二次電池によれば、有機電解液中の水分が極めて低レベルに抑えられるため、電解質の分解による電池の充放電サイクル特性の劣化が抑制され、自己放電特性が改善される。以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明が以下の実施形態に限定されることがないことはいうまでもない。

【0015】本発明におけるリチウム二次電池の内部電極体は、正極板と負極板とを多孔性ポリマーフィルム

からなるセバレータを介して正極板と負極板とが直接に接触しないように捲回または積層して構成されている。具体的には、図1に示すように、捲回型の内部電極体1は、正極板2と負極板3とをセバレータ4を介して捲回して作製され、各電極板2・3にリード線5が設けられる。

【0016】一方、積層型の内部電極体7は、図2に示すように、正極板8と負極板9とをセバレータ10を介しながら交互に積層し、各電極板8・9のそれぞれにリード線6を接続したものである。このような内部電極体1・7は、基本的に対向する正極板および負極板からなる複数の要素電池が並列に接続された構造である。なお、正極板2・8および負極板3・9は、それぞれ基材としてのアルミニウム箔、銅箔にそれぞれ電極活物質を塗布して薄板状に形成される。

【0017】これに対し、図3の断面図に示す積層構造の内部電極体19は、板状もしくは箔状の正極基材11の一表面上に正極活物質層14が形成され、一方、負極基材12の一表面上には負極活物質層15が形成されて、各電極基材11・12のそれぞれ電極活物質層が形成されていない表面どうしを電気的に接続し、かつ、正極活物質層14の表面と負極活物質層15の表面とが互いにセバレータ17あるいは固体電解質18を介して対向するように複数段に積層して構成されている。この場合の内部電極体19は、上述の内部電極体1・7と異なり、要素電池が直列に接続された構成となる。

【0018】上記いずれの構造を有する電池であっても、一般的に、正極活物質としては、コバルト酸リチウム(LiCoO₂)やニッケル酸リチウム(LiNiO₂)あるいはマンガン酸リチウム(LiMn₂O₄)等のリチウム遷移金属複合酸化物が用いられる。また、これら正極活物質の導電性を向上させるために、アセチレンブラックやグラファイト粉末等のカーボン粉末を電極活物質に混合することが好ましい。一方、負極活物質としては、ソフトカーボンやハードカーボンといったアモルファス系炭素質材料や天然黒鉛等の炭素質粉末が用いられる。

【0019】また、セバレータとしては、マイクロポアを有するリチウムイオン透過性のポリエチレンフィルムを、多孔性のリチウムイオン透過性のポリプロピレンフィルムで挟んだ三層構造としたものが好適に用いられる。これは、内部電極体の温度が上昇した場合に、ポリエチレンフィルムが約130°Cで軟化してマイクロポアが潰れてリチウムイオンの移動、すなわち電池反応を抑制する安全機構を兼ねたものである。そして、このポリエチレンフィルムを、より軟化温度の高いポリプロピレンフィルムで挟持することによって、セバレータと正負両電極板との接触・溶着を防止することができる。

【0020】このような種々の内部電極体1・7・19は、それぞれの形状に応じた電池ケースに装着される

が、ここで、内部電極体1・7・19に含浸させ、電池ケースに充填される電解液としては、前述したE C、D E C、D M Cの他に、プロピレンカーボネート (P C) やアーブチロラクトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等が挙げられ、これら有機溶媒の単独溶媒もしくは混合溶媒に、電解質としての前述したL i P F₆等やL i C I O₄といったリチウムハロゲン化物等を1種類もしくは2種類以上を溶解した非水系の有機電解液が好適に用いられる。さらに、こうして作製された電解液を10 ゲル化させた高分子固体電解質等を用いることもできる。

【0021】 次に、本発明においては、こうして構成されるリチウム二次電池の内部に、電池を構成する各種の部材や材料との反応性がなく、吸水性に優れるゼオライトを電池ケース内に有機電解液と接触するように組み込むことにより、電解液中の水分を吸着させて電解質の分解を抑制する。ここで、多くの場合、ゼオライトは、電解液との接触面積を大きくするために、粉末状として用いることが好ましい。

【0022】 このゼオライトの電池内への組込手段の一つとして、ゼオライトを、電解液および水分透過性であって、ゼオライトがこぼれることのない袋に入れて電池ケース内部に配置する手段が挙げられる。ここで、ゼオライトを入れた袋が帯状であるなら内部電極体の一部に嵌挿することも可能であるが、その場合には、正負各電極板間の距離が長くなり、電池の内部抵抗が上昇するといった不利な面もある。一方、内部電極体に嵌挿しない場合には、袋の配置場所が内部電極体の周囲といった局部的な位置となるために、吸水効率の面で以下に記す手段に劣る欠点がある。したがって、本手段は単独で用いることなく、他の手段と併用して用いることが好ましい。

【0023】 ゼオライトを電池内へ組み込む別の手段として、正極板および/または負極板を構成する電極活物質に混合する手段が挙げられる。正極板や負極板を作製する方法として、粉末状の電極活物質をペースト状として金属箔の基板に塗布する方法が採られる場合には、このペーストを作製する際に、必要量のゼオライト粉末を電極活物質に添加するだけで、簡便に、ゼオライトを電池ケース内部の、しかも吸水を必要とされる内部電極体内に均一に組み込むことが可能である。

【0024】 さらに、ゼオライトをセバレータフィルム表面に分散・固着させる手段や、ゼオライトを重力沈降しない程度にまで微細粉末化して電解液中に懸濁分散する手段によっても、吸水を必要とされる内部電極体内に均一にゼオライトを組み込むことが可能である。なお、上述した種々のゼオライトの電池ケース内への組込手段は、単独で、もしくは任意のものを併用して、採用することができる。

【0025】 さて、上述したゼオライトを用いた電解

液中における水分の吸着は、もともと電解液中の水分濃度が数十ppm以下程度の非常に小さい、すなわち、低水分圧下での吸着となる。したがって、このような条件下においても良好な吸水性を発揮するゼオライトを選定する必要がある。

【0026】 このため、本発明に使用されるゼオライトとしては、L T A型、F A U型、C H A型、M O R型の少なくともいずれかの構造を有するアルミノシリケート系ゼオライトであって、ゼオライト骨格におけるA 1 /S i 比が10以下であるものが好適に用いられる。

【0027】 このうち、L T A型のものとしては、3 A (K-A)型や4 A (N a-A)型、あるいは5 (C a-A)型のものが好適に用いられ、F A U型のものとしては、X (N a-X)型もしくはY (N a-Y)型のものが好適に用いられる。また、ゼオライト骨格におけるA 1 /S i 比が10以下であれば、一般的に親水性であり、低水分圧下での吸着特性に優れるため、好ましい。以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明が以下の実施例に限定されるものでないことはいうまでもない。

【0028】

【実施例】 B E T法による比表面積が1.4 m²/g のL i Mn₂O₄粉体を正極活物質として、これに導電性を付与するためのアセチレンブラックを4 wt%添加し、さらに、バインダとしてポリビニリデンフルオライド (P V D F)、および溶媒としてノルマルメチルピロリドン (N M P)を混合してペーストを作製した。このペーストを厚さ25 μmのアルミニウム箔の両面に塗布して、捲回方向長さ3400 mm×幅200 mmの電極面形状を有する正極板を作製した。

【0029】 一方、直徑約5 μm、長さ約10 μmの繊維形状の高黒鉛化炭素ファイバーを負極活物質として、これに導電性を高めるための人造黒鉛を2 wt%添加し、さらにバインダとしてP V D F、および溶媒としてN M Pを混合してペーストを作製し、厚さ20 μmの銅箔の両面に塗布し、捲回方向長さ3400 mm×幅200 mmの電極面形状を有する負極板を作製した。

【0030】 こうして作製した正極板と負極板とを、幅210 mmのポリプロピレン製セバレータを用いて絶縁しながら捲回して内部電極体を作製した。この内部電極体の作製中に、集電用のリードタブとして、正極板にはアルミニウム箔のリードタブを、負極には銅箔のリードタブを、適当な間隔で、かつ、内部電極体の一端に一方の電極が形成されるように、それぞれ別の内部電極体端面において、超音波溶接した。なお、以上の正極板および負極板の作製ならびに内部電極体の作製は、低湿度対策を施さない通常の大気雰囲気下において行われた。

【0031】 続いて露点-80 °Cのグローブボックス中で、上記捲回体を内径48 mm、外径50 mm、長さ260 mmのアルミニウムパイプ (電池ケース) に挿入

し、内部電極体の両端のリードタブ部分に、LTA型のゼオライト粉末（東ソー（株）製ゼオラムA-3球状品）が5g収納されたセバレータと同材質の袋を組み込んだ。そして、負極リードタブを電池端子に嵌合させ、さらに、負極端子キャップを電池ケースに取付け、電池ケースの負極端子側を封止した。

【0032】 次に、開口している電池ケースの正極端子側から、ECとDECの混合溶媒に、電解質LiPF₆を1mol 1%濃度となるように溶解した電解液を注入し、グローブボックス内を2時間真空に保持して電解液の電池内部への浸透を図った。その後、正極リードタブを電池の正極端子に嵌合し、正極端子キャップを電池ケースに取付けて封止した。

* 【0033】 このような実施例に係る電池を10本作製し、各電池について放電容量、内部抵抗、自己放電量を測定した。ここで、充放電は、電源に定電流電源を用い、約0.2Cの電流強度で、2.5Vから4.2Vの範囲で測定した。また、内部抵抗は、初回の充電後、放電に切り替える際の端子電圧の降下から計算した。自己放電量は、初回の充電後すぐに放電して初回の放電容量を測定後、直ちに再充電して28日～30日の間、室温に放置し、その後、放電容量を測定して、室温放置前後の放電量の差を放置日数で除して計算した。試験結果を表1に示す。

【0034】

* 【表1】

実施例に係る電池の特性

電池番号	放電容量(Ah)	内部抵抗(mΩ)	自己放電量(%/day)	電池重量(g)	電解液量(g)
1	21.8	4.75	0.42	813	178
2	22.4	5.25	0.58	805	165
3	22.3	5.5	0.52	808	167
4	22.6	5.75	0.48	815	171
5	21.9	5	0.52	825	178
6	21.3	5.25	0.31	852	209
7	22.3	6.5	0.68	860	215
8	21.7	6.75	0.69	872	230
9	22.5	6.25	0.34	878	234
10	22.2	6.75	0.36	868	226
平均	22.1	5.78	0.49	840	197
1σ	0.4	0.74	0.13	29	28

【0035】 上記実施例に対し、比較例として、ゼオライト粉末を電池ケース内部に組み込むことを除いて、実施例と同じ方法にて電池を10個作製し、実施例と同様

※ 様の試験を行った。試験結果を表2に示す。

【0036】

【表2】

比較例に係る電池の特性

電池番号	放電容量(Ah)	内部抵抗(mΩ)	自己放電量(%/day)	電池重量(g)	電解液量(g)
11	22.5	5.5	1.01	822	177
12	22.5	5.75	1.01	858	213
13	22.3	6.25	1.1	823	182
14	22.5	6.75	0.78	847	202
15	22.5	8.25	1.01	851	208
16	22.4	8	0.93	864	220
17	22.4	6.5	0.93	844	199
18	22.3	6.5	0.93	879	233
19	22.5	7.5	0.92	838	194
20	22.6	6.25	0.84	853	208
平均	22.5	6.73	0.95	848	204
1σ	0.1	0.92	0.09	18	17

【0037】 表1および表2に示されるように、実施例および比較例のいずれの電池においても、放電容量はほぼ同等であるにもかかわらず、自己放電量に関しては、比較例の電池は実施例の電池の約2倍に達する結果が得られた。このような自己放電量の差は、実施例の電池においては、電池の作製に使用した各種の材料や電池の作製過程で電池ケース内に混入した水分が、ゼオライトに吸着されたために電解質の分解が防止され、すなわ

ち、イオン伝導性が低下せず、充放電特性が良好に保たれた結果と考えることができる。

【0038】

【発明の効果】 上述の通り、本発明のリチウム二次電池によれば、低水分圧下においても良好な吸水特性を発揮するゼオライトが、簡便な手段により、有機電解液と接するようにして電池内部に組み込まれるため、電解液に混入する水分が極めて低いレベルに抑えられ、その結

果、電解質の分解による電池の充放電サイクル特性の劣化が抑制され、自己放電特性が改善されるという優れた効果を奏する。さらに、大型のリチウム二次電池の作製に関して、大規模な乾燥窒素雰囲気を有する製造設備等が不要となり、製品コストを抑えることが可能となる利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】捲回型内部電極体の構造を示す斜視図である。

【図2】積層型内部電極体の構造の一実施形態を示す斜視図である。

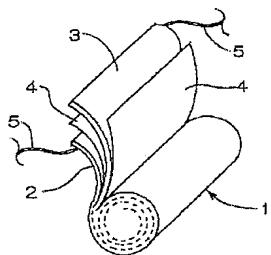
* 【図3】積層型内部電極体の構造の別の実施形態を示す断面図である。

【図4】種々の水分量が混入したリチウム二次電池の自己放電特性を示すグラフである。

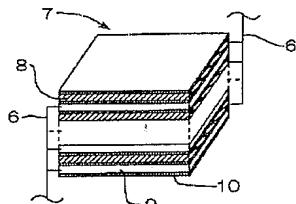
【符号の説明】

1…内部電極体、2…正極板、3…負極板、4…セバレータ、5…リード線、6…リード線、7…内部電極体、8…正極板、9…負極板、10…セバレータ、11…正極基材、12…負極基材、14…正極活性物質層、15…負極活性物質層、17…セバレータ、18…固体電解質、19…内部電極体。

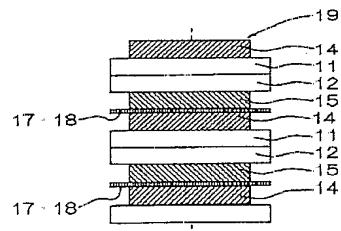
【図1】



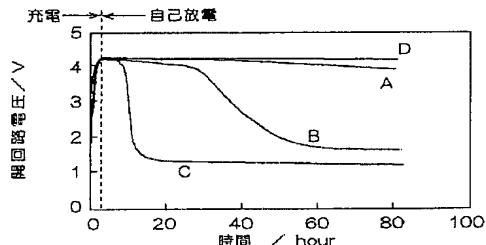
【図2】



【図3】



【図4】



A : グローブボックス内で組立後、シリカゲル入りタイトボックス内で充電後放置
 B : 大気中で組立後、シリカゲル入りタイトボックス内で充電後放置
 C : 水滴を加えた電解液を使用して組立後、シリカゲル入りタイトボックス内で充電後放置
 D : グローブボックス内で組立および充電後放置